

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

541 959

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
5. August 2004 (05.08.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/065466 A1(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08J 5/18,  
C08L 77/00, A22C 13/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/000397

(22) Internationales Anmeldedatum:  
20. Januar 2004 (20.01.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
103 02 960.5 24. Januar 2003 (24.01.2003) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): KALLE GMBH & CO. KG [DE/DE]; Rheingaus-  
straße 190-196, 65203 Wiesbaden (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DELIUS, Ulrich  
[DE/DE]; Geisenheimer Strasse 88, 60529 Frankfurt (DE).  
SCHMIDT, Michael [DE/DE]; Vollradser Allee 5, 65375  
Oestrich-Winkel (DE). STALBERG, Stefanie [DE/DE];  
Klingenthaler Strasse 1, 65232 Taunusstein-Wehen (DE).  
STALBERG, Stefanie [DE/DE] (DE).(74) Anwälte: PLATE, Jürgen usw.; Patentanwaltskanzlei  
Zounck, Rheingaustrasse 190-196, 65203 Wiesbaden  
(DE).(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,  
ZW.(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT,  
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

## Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: SMOKE-PERMEABLE FOOD ENVELOPE BASED ON POLYAMIDE AND WATER-SOLUBLE POLYMERS

(54) Bezeichnung: Rauchdurchlässige Nahrungsmittelhülle auf Basis von Polyamid und wasserlöslichen Polymeren

(57) Abstract: The invention relates to a smoke-permeable, damp-resistant, tubular, biaxially oriented, preferably also thermoset food envelope containing a mixture of at least one aliphatic (co)polyamide and at least one water-soluble synthetic polymer, and having a water vapour permeability of between 40 and 200 g/m<sup>2</sup> d. The water-soluble polymer is preferably a polyvinyl alcohol. Optionally, the mixture also contains additives which influence appearance, haptic characteristics, humidity storage capacity and peeling behaviour. The envelope is preferably tubular and seamless and is produced by extrusion of a corresponding thermoplastic mixture. The inventive envelope is preferably used as an artificial sausage skin, especially for sausages which can be smoked.(57) Zusammenfassung: Offenbart ist eine rauchdurchlässige, feuchtigkeitsbeständige, schlauchförmige, biaxial orientierte, vorzugsweise auch thermofixierte Nahrungsmittelhülle, die ein Gemisch aus mindestens einem aliphatischen (Co-)Polyamid und mindestens einem wasserlöslichen synthetischen Polymer umfasst und die eine Wasserdampf durchlässigkeit von 40 bis 200 g/m<sup>2</sup> d aufweist. Das wasserlösliche Polymer ist bevorzugt ein Polyvinylalkohol. Gegebenenfalls enthält das Gemisch noch Additive, die das Erscheinungsbild, die Haptik, das Feuchtespeichervermögen und das Schälverhalten beeinflussen. Die Hülle ist bevorzugt schlauchförmig und nahtlos. Hergestellt wird sie durch Extrusion eines entsprechenden thermoplastischen Gemisches. Verwendet wird die Hülle bevorzugt als künstliche Wursthülle, speziell für räucherbare Brühwurst.

WO 2004/065466 A1

## Rauchdurchlässige Nahrungsmittelhülle auf Basis von Polyamid und wasserlöslichen Polymeren

Die vorliegende Erfindung betrifft eine rauchdurchlässige, feuchtigkeitsbeständige, schlauchförmige, biaxial orientierte Nahrungsmittelhülle. Sie betrifft daneben ein Verfahren zur Herstellung der Hülle und deren Verwendung als künstliche Wursthülle für geräucherte Wurstsorten.

- 5 Zur Herstellung von geräucherten Wurstwaren sind bisher hauptsächlich Hüllen auf Basis von regenerierter Cellulose oder von Kollagen eingesetzt worden. Die Herstellung dieser Hüllen ist jedoch technisch aufwendig. So werden Cellulosehüllen in der Regel nach dem Viskoseverfahren hergestellt. In diesem Verfahren
- 10 wird Cellulose zunächst mit Hilfe von Natronlauge und Schwefelkohlenstoff ( $\text{CS}_2$ ) in Cellulosexanthogenat umgewandelt. Die dabei entstehende sogenannte Viskoselösung muß zunächst mehrere Tage reifen, bevor sie den Darmspinnmaschinen zugeleitet wird. Diese Maschinen bestehen im wesentlichen aus einer Spinndüse, Fällbädern, Wasch- und Präparationsbädern sowie Trockenstationen.
- 15 In den Fällbädern wird das Cellulosexanthogenat zu Cellulose regeneriert. Kollagendärme - auch als Hautfaserdärme bezeichnet - bestehen aus gehärtetem Bindegewebeisseiweiß. Bei ihrer Herstellung wird zunächst Bindegewebe aus Tierhäuten mechanisch zerkleinert und chemisch aufgeschlossen. Die dabei entstehende homogenisierte Masse wird dann in einem Trocken- oder Naßspinnverfahren weiterverarbeitet. Im Naßspinnverfahren wird die Kollagenmasse nach
- 20 dem Extrudieren durch eine Ringdüse in einem koagulierend wirkenden Fällbad verfestigt (G. Effenberger, Wursthüllen - Kunstdarm, Holzmann-Buchverlag, Bad Wörishofen, 2. Aufl. [1991] S. 21 - 27).
- 25 Cellulose- und Kollagenhüllen sind nicht nur für Rauch, sondern auch für Wasserdampf sehr gut durchlässig. Die Durchlässigkeit beträgt allgemein mehr als  $500 \text{ g/m}^2 \cdot \text{d}$ . Durch die hohe Wasserdampfdurchlässigkeit der Hülle trocknet die Wurst jedoch in unerwünschter Weise aus, wenn sie einige Zeit gelagert wird.

Ein weiterer Nachteil von Kollagen- und Cellulosehüllen besteht in den hohen Herstellkosten aufgrund der genannten naßchemischen Prozesse.

5 Für ungeräucherte Wurstwaren werden heute in großem Umfang preiswerte Hüllen aus thermoplastischen Kunststoffen eingesetzt. Übliche Kunststoffe sind Polyamide, Polyester und Vinylchlorid-Copolymere. Die Hüllen können ein- oder mehrschichtig sein. In den mehrschichtigen Hüllen sind häufig noch Schichten aus Polyolefin vorhanden. Der entscheidende Vorteil dieser Hüllen liegt in der technisch relativ einfachen und kostengünstigen Herstellung. Hüllen aus thermo-  
10 plastischem Kunststoff haben eine Wasserdampfdurchlässigkeit (WDD) von etwa 3 bis 20 g/m<sup>2</sup> · d. Sie sind damit deutlich weniger durchlässig als Hüllen aus regenerierter Cellulose oder Kollagen. Wurstwaren in einer solchen Hülle verlieren daher bei der Lagerung deutlich weniger an Gewicht. Aus thermoplastischem Kunststoff, etwa aus Polyamid, hergestellte Hüllen wurden bisher allgemein für  
15 nicht rauchdurchlässig und damit nicht räucherbar gehalten.

Es sind jedoch auch einige räucherbare Kunststoffhüllen bekannt. So ist in der EP-A 139 888 ein Verfahren zum Räuchern von Lebensmitteln in einer Hülle aus aliphatischem Polyamid offenbart. Das Polyamid nimmt mindestens 3 Gew.-%, bevorzugt mindestens 5 Gew.-% an Wasser auf. Geräuchert wird daher in  
20 Gegenwart von Wasser oder Wasserdampf, was eine klimageregelte Räucher- kammer erfordert.

Eine räucherbare Folie zur Verpackung von Lebensmitteln ist auch in der EP-A 217 069 beschrieben. Sie umfaßt mindestens eine Schicht, die aus einem Gemisch von Polyamid, einem Ethylen/Vinylalkohol-Copolymer (EVOH) und Poly-  
25 olefin besteht, wobei die Bestandteile der Schicht in einem bestimmten Gewichts- verhältnis stehen. Die Schicht hat eine Wasserdampfdurchlässigkeit von weniger als 40 g/m<sup>2</sup> · d bei einer Temperatur von 40 °C und einer relativen Luftfeuchte von  
30 90 %. Dies ist jedoch nur eine geringe Steigerung gegenüber dem oben ge- nannten Wertebereich für thermoplastische Hüllen. Entsprechend ist unter übli- chen Bedingungen auch kein zufriedenstellender Rauchdurchgang zu erwarten.

Es besteht damit nach wie vor die Aufgabe, eine Kunststoffhülle zur Verfügung zu stellen, die für Rauch eine sehr gute Durchlässigkeit aufweist, ohne daß besondere Bedingungen (bestimmte Luftfeuchtigkeit, bestimmte Temperatur usw.) beim Räuchern eingehalten werden müssen. Insbesondere soll sowohl mit  
5 Heißrauch (etwa 70 bis 80°C; besonders für Brühwurst) als auch mit Kaltrauch (etwa 20 bis 35°C, besonders für Koch- und Rohwurst) eine intensive Farb- und Geschmacksübertragung auf das Wurstbrät möglich sein. Dem Fachmann ist geläufig, daß die Diffusion von Gasen durch Kunststoffe stark temperaturabhängig ist. Damit erfordert die Anwendung von Kaltrauch a priori eine höhere Permea-  
10 bilität des Kunststoffs als die von Heißrauch.

Die Hülle soll darüber hinaus kostengünstig und einfach auf thermoplastischem Weg herstellbar sein. Sie soll rauchdurchlässig und beständig auch gegen heißes Wasser und Wasserdampf sein, damit sie auch bei der Herstellung von Brühwurst  
15 eingesetzt werden kann. Die Wasserdampfdurchlässigkeit der Hülle (bestimmt gemäß DIN 53 122) soll mindestens  $40 \text{ g/m}^2 \cdot \text{d}$ , jedoch nicht mehr als  $200 \text{ g/m}^2 \cdot \text{d}$  betragen bei einer einseitigen Beaufschlagung der Hülle mit Luft, die eine Temperatur von 23 °C und eine relative Luftfeuchte von 85 % aufweist, damit die in der Hülle befindlichen Nahrungsmittel nach dem Räuchern möglichst wenig  
20 austrocknen.

Gelöst wurde die Aufgabe mit einer Hülle aus einem Gemisch, das aliphatisches Polyamid und/oder aliphatisches Copolyamid, mindestens ein thermoplasti-  
25 fizierbares, wasserlösliches, organisches Polymer sowie gegebenenfalls Zusätze von weiteren organischen oder anorganischen Stoffen enthält. Als „wasserlöslich“ werden im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung Polymere bezeichnet, deren Löslichkeit in Wasser von 80 °C mindestens 20 g/l beträgt.

Wasserlösliche synthetische Polymere, insbesondere Polyvinylalkohol (PVAL),  
30 werden schon länger zur Herstellung bestimmter semipermeabler Membranen verwendet. Die Membrangewinnung erfolgt grundsätzlich aus Lösungen. Der über

einen Fällprozeß entstandene Film muß anschließend vernetzt werden, um die Wasserlöslichkeit aufzuheben.

Über eine thermoplastische Verformung wasserlöslicher Polymere ist bisher wenig bekannt. Aufgrund ihrer hohen Polarität und der damit verbundenen intermolekularen Wechselwirkungen liegt ihr Schmelzpunkt meist deutlich über der Zersetzungstemperatur. Gegenstände aus wasserlöslichen Polymeren müssen überdies einer nachträglichen Vernetzungsbehandlung unterworfen werden, um sie in der späteren Anwendung feuchteresistent zu machen.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß die Blends aus aliphatischem (Co-)Polyamid und wasserlöslichem Polymer

- ohne Nachvernetzung wasserfest sind, d.h. daß durch kaltes oder heißes Wasser praktisch kein wasserlösliches Polymer herausgelöst wird,
- zersetzungsfrei extrudierbar und zu Schlauchfolien verformbar sind,
- sich mittels Schlauchstreckverfahren zu Lebensmittelhüllen mit vorteilhaften mechanischen Eigenschaften verarbeiten lassen, und
- Wasserdampf- und Rauchdurchlässigkeiten im oben geforderten Bereich zeigen.

Blends aus Polyamiden und wasserlöslichen Polymeren sind prinzipiell bereits bekannt. Die einschlägigen Druckschriften beziehen sich jedoch nicht auf das Anwendungsgebiet der vorliegenden Erfindung und beschreiben zudem andere Eigenschaften.

In der WO 94/16020 sind bioabbaubare Blends aus zwei Polymeren beschrieben, von denen jedes für sich bereits bioabbaubar sein soll. Als erstes Polymer werden u.a. auch Polyamid (PA), als zweite Komponente u.a. PVAL, Polylactid und andere aliphatische Polyester genannt. Optional soll zusätzlich ein Polysaccharid beige-mischt sein. In den Beispielen werden vorwiegend Blends aus EVOH und PVAL aufgeführt. Werden Folien aus den Blends mit heißem Wasser behandelt, kommt

es zur Extraktion des PVAL aus der Matrix. Die genannten Blends sind somit ungeeignet, um daraus Folien zur Umhüllung feuchter Lebensmittel herzustellen.

5 In der WO 94/03544 sind Blends aus einem wasserlöslichen Polymer und einem wasserunlöslichen Matrixpolymer zur Herstellung medizinischer Artikel offenbart. Das wasserlösliche Polymer ist ein Polyethylenglykol, ein Poly(ethyloxazolin), ein Polyvinylalkohol, ein Polyacrylamid, ein Polyvinylpyrrolidon oder eine Polyacrylsäure. Das Matrixpolymer wiederum ist ein Ethylen/vinylacetat-Copolymer (EVA), ein Polyolefin, ein Polyvinylchlorid (PVC), ein Polystyrol, ein Polystyrol/Butadien-  
10 Copolymer, ein Polycarbonat, Polyacrylat, ein Polyamid oder ein Copolymer davon, ein Polyurethan, ein Polyester oder ein Copolymer davon. Die Oberfläche der Artikel ist hydrophil und proteinverträglich, was insbesondere die Absorption von Blut-Protein vermindert.

15 In der JP-A 62-132952 sind thermoplastische Blends aus 20 bis 80 Gew.-% eines Polyamids und 80 bis 20 Gew.-% PVAL offenbart sowie daraus hergestellte Artikel, beispielsweise Folien und Rohre, die sich durch einen verringerten elektrischen Oberflächenwiderstand und dadurch verbesserte antistatische Eigenschaften auszeichnen.

20 Gegenstand der US-A 4 611 019 ist ein Blend aus thermoplastischem Polyvinylalkohol-Homopolymer mit einem Verseifungsgrad von mehr als 95 %, einem Weichmacher und einem kleinen Anteil (0,5 bis 4,5 Gew.-%, bezogen auf PVAL) an Polyamid oder Polyester. Gegenüber reinem PVAL hat das Blend den Vorteil  
25 einer verbesserten Sauerstoffbarriere insbesondere bei hohen Feuchtwerten (d.h. bei mehr als 75 % relativer Feuchte). Diese Feststellung steht der erfindungsgemäßen Aufgabe, in der ja Permeation von (Rauch-)Gasen gewünscht ist, direkt entgegen.

30 Zusammenfassend kann gesagt werden, daß thermoplastische Blends aus Polyamiden und wasserlöslichen Polymeren zwar bereits bekannt sind, bislang aber keinerlei Hinweise auf hohe Wasserdampf- und Rauchdurchlässigkeit solcher

Blends oder auf deren Eignung zur Herstellung von Nahrungsmittelhüllen existieren.

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit eine rauchdurchlässige, feuchtigkeitsbeständige, schlauchförmige, biaxial orientierte Nahrungsmittelhülle, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie ein Gemisch aus mindestens einem aliphatischen (Co-)Polyamid und/oder mindestens einem wasserlöslichen, synthetischen organischen Polymer umfaßt und daß die Wasserdampfdurchlässigkeit der Hülle  $40 \text{ bis } 200 \text{ g/m}^2 \cdot \text{d}$  beträgt. Gegebenenfalls enthält das  
10 Gemisch zusätzlich einen oder mehrere weitere organische und/oder anorganische Stoffe, die die Eigenschaften der Hülle modifizieren.

Der Begriff „(Co-)Polyamid“ wird im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung als Kurzbezeichnung für „Polyamid oder Copolyamid“ verwendet.  
15 „(Meth)acrylsäure“ steht für „Acrylsäure und/oder Methacrylsäure“. Entsprechendes gilt für „(Meth)acrylamid“ und ähnliche Bezeichnungen.

Von den aliphatischen (Co-)Polyamiden sind Poly( $\epsilon$ -caprolactam), auch bezeichnet als PA 6, das Polyamid aus Hexamethyldiamin und Adipinsäure (= Poly(hexamethylenadipamid) oder PA 66), das Copolyamid aus  $\epsilon$ -Caprolactam und  $\omega$ -Laurinlactam (= PA 6/12) sowie Polyamid 6/66 bevorzugt. Zu den  
20 Copolyamiden werden auch heterofunktionelle Polyamide, insbesondere Polyetheramide, Polyesteramide, Polyetheresteramide und Polyamidurethane gerechnet. Unter diesen Polymeren sind solche mit blockartiger Verteilung der  
25 verschiedenen Funktionalitäten, d.h. Blockcopolymere, bevorzugt. Besonders bevorzugte Blockcopolymere sind Poly(ether-block-amide).

Der Anteil des aliphatischen (Co-)Polyamids beträgt allgemein 40 bis 94 Gew.-%, bevorzugt 55 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 85 Gew.-%, jeweils  
30 bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches.

Das wasserlösliche, thermoplastifizierbare, synthetische, organische Polymer ist vorzugsweise

- 5 a) ein Polyvinylalkohol (PVAL), wie er erhältlich ist durch teilweise oder vollständige Verseifung von Polyvinylacetat (PVAC), oder ein Copolymer mit Vinylalkohol-Einheiten (beispielsweise ein Copolymer mit Einheiten aus Vinylalkohol und Propen-1-ol),
- 10 b) ein Polyalkylenglykol, insbesondere Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder ein entsprechendes Copolymer mit Alkylenglykol-Einheiten, insbesondere Ethylenglykol- und/oder Propylenglykol-Einheiten, und Einheiten von anderen Monomeren,
- c) ein Polyvinylpyrrolidon oder ein wasserlösliches Copolymer mit Vinylpyrrolidon-Einheiten und Einheiten aus mindestens einem  $\alpha,\beta$ -olefinisch ungesättigtem Monomer,
- 15 d) ein Polymerisat von N-Vinylalkylamiden, z.B. Poly(N-vinylformamid), Poly(N-vinylacetamid) oder
- e) ein (Co-)Polymer aus bzw. mit Einheiten von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren oder  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureamiden, insbesondere mit Einheiten von (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylamid.

20

Von diesen Gruppen ist a) besonders bevorzugt. Ganz besonders bevorzugt ist ein PVAL mit einem mittleren Molekulargewicht  $M_w$  von 10.000 bis 50.000 und einem Verseifungsgrad der Acetatgruppen im Bereich 75 bis 98%.

25

Der Anteil des synthetischen wasserlöslichen Polymers beträgt allgemein 3 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des thermoplastischen Gemisches.

30

Gegebenenfalls enthält das thermoplastische Gemisch Additive, die die Eigenschaften der Hülle beeinflussen. Dadurch lassen sich Eigenschaften, wie Optik, Haptik, Feuchtespeichervermögen oder Abschälverhalten nach Wunsch oder



Bedarf exakt einstellen. In Frage kommen dafür insbesondere Polysaccharide, anorganische Füllstoffe und Farbpigmente.

5 Bevorzugte organische Additive sind Polysaccharide. Dazu gehören Stärke (nativ oder destrukturiert, im letzteren Fall mit Weichmacherzusätzen, wie Glycerin), Cellulose (in Form von Pulvern oder Kurzfasern, wobei die Kurzfasern nativen Ursprungs oder durch Viskose-Verspinnung gewonnene Fasern sein können), Exo-Polysaccharide (wie Carrageenan, Locust Bean Gum oder Guar Gum) und Polysaccharid-Derivate (wie vernetzte Stärke, Stärkeester, Celluloseester, 10 Celluloseether oder Carboxyalkylcelluloseether).

Unter den anorganischen Füllstoffen kommen insbesondere Quarzpulver, Titan-  
dioxid, Calciumcarbonat, Talkum, Glimmer und andere Alumosilikate, Glas-  
stapelfasern, sonstige Mineralfasern oder Mikroglaskugeln in Frage. Farbpigmente  
15 können je nach gewünschter Farbgebung organischer und/oder anorganischer Natur sein.

Andere zweckmäßig vorhandene Komponenten sind beispielsweise Plastifi-  
zierungshilfsmittel, wie Glycerin, Mono- und Diglykole, Trimethylolpropan, Mono-,  
Di- und Triester von Glycerin mit Carbonsäuren (speziell linearen (C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)-  
20 Alkansäuren), Formamid, Acetamid, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacet-  
amid, außerdem Stabilisatoren und Verarbeitungshilfsmittel.

Der Anteil an gegebenenfalls vorhandenen sonstigen Stoffen beträgt allgemein 0  
bis 25 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 8 Gew.-%,  
25 bezogen auf das Gesamtgewicht des thermoplastischen Gemisches. Poly-  
saccharide sollten dabei in einem Anteil von maximal 5 Gew.-% enthalten sein, um  
die Wasserdampfdurchlässigkeit innerhalb der genannten Grenzen zu halten.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der erfin-  
dungsgemäßen Nahrungsmittelhülle. Die Herstellung erfolgt allgemein durch  
30 Extrusionsverfahren, die dem Fachmann an sich bekannt sind.

Das zu extrudierende Gemisch wird am einfachsten durch mechanisches Mischen der granulären Komponenten und anschließendes gemeinsames Aufschmelzen im Extruder erzeugt.

- 5 In einigen Fällen ist es zweckmäßig, das wasserlösliche synthetische Polymer zunächst mit einem oder mehreren Plastifizierungsmittel(n) vorzumischen. Die Herstellung dieser Vormischung kann beispielsweise in einem beheizbaren Kessel mit schnellaufendem wandgängigem Rührer erfolgen.
- 10 Typischerweise werden 100 Teile wasserlösliches Polymer (wie PVAL und/oder PEG) in Pulverform vorgelegt und mit 5 bis 15 Teilen Weichmacher (wie Glycerin oder Ethylenglykol) und gegebenenfalls bis zu 15 Teilen Wasser vermischt. Unter anhaltendem Rühren wird das Gemisch auf 100 bis 120°C erwärmt und weitergerührt, bis eine gleichmäßige Verteilung des Weichmachers erreicht ist.
- 15 Nach dem Abkühlen sollte ein gleichmäßig feinkörniges, rieselfähiges Pulver vorliegen.

- Dieses Pulver kann direkt mit den restlichen Komponenten gemischt und extrudiert oder auch vorab zu Granulat umgearbeitet werden. Ein Vorteil der Granulatform
- 20 ist die bessere Mischbarkeit mit den meist ebenfalls in granulärer Form vorliegenden weiteren Komponenten sowie die leichtere Eindosierung in den Extruder. Zur Granulatherstellung eignen sich handelsübliche Zweiwellenknetter mit Lochdüse, Luftkühlstrecke und Strangabschneider.

- 25 Nach dem Aufschmelzen im Extruder wird das Gemisch homogenisiert und gemeinsam plastifiziert. Die Schmelze wird dann durch eine Ringdüse extrudiert. Dabei bildet sich ein Primärschlauch mit einer relativ hohen Wandstärke. Der Primärschlauch wird anschließend rasch abgekühlt, um den amorphen Zustand der Polymere einzufrieren. Anschließend wird er dann wieder auf die zum
- 30 Verstrecken erforderliche Temperatur erwärmt, beispielsweise auf etwa 80 °C. Verstreckt wird der Schlauch dann in Längs- und in Querrichtung, was vorzugsweise in einem Arbeitsgang durchgeführt wird. Die Längsverstreckung wird

üblicherweise mit Hilfe von 2 Quetschwalzenpaaren mit steigender Antriebsgeschwindigkeit vorgenommen; die Querverstreckung erfolgt durch einen von innen auf die Wände des Schlauches wirkenden Gasdruck. Das Flächenstreckverhältnis (das ist das Produkt aus Längs- und Querstreckverhältnis) beträgt  
5 allgemein etwa 6 bis 18, bevorzugt etwa 8 bis 11.

Nach dem Verstrecken wird der Schlauch vorzugsweise noch thermofixiert. Damit lassen sich die gewünschten Schrumpfeigenschaften exakt einstellen. Schließlich wird der Schlauch abgekühlt, flachgelegt und aufgewickelt.

10

In einer besonderen Ausführungsform wird der Schlauch anschließend verkrantzt. Dazu wird der Schlauch aufgeblasen, einseitig erwärmt (in der Regel berührungslos durch Strahlungshitze) und dann in erwärmtem Zustand gebogen, so daß er eine ring- oder spiralförmige Form annimmt. Verfahren und Vorrichtungen zum  
15 Verkrantzen sind dem Fachmann allgemein bekannt und auch in der Patentliteratur beschrieben.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung, ohne jedoch limitierenden Charakter für den Umfang der Erfindung zu haben. Prozente sind Gewichtsprozente, soweit nicht anders angegeben oder aus dem Zusammenhang ersichtlich.

20

Folgende Ausgangsmaterialien wurden eingesetzt:

25 Aliphatisches Polyamid (PA):

PA1: Polyamid 6/66 (Gewichtsverhältnis 85 : 15 Gewichtsteile) mit einer relativen Viskosität von 4 (gemessen in 96%iger Schwefelsäure),  
®Ultramid C4 der BASF AG

PA2: Polyamid 6/12 (Gewichtsverhältnis 80 : 20 Gewichtsteile) mit einem Schmelzvolumenindex von 50 ml/10 min (gemessen bei 275°C unter  
30 5kg Last), ®Grilon CR9 HV der Ems-Chemie AG

## Wasserlösliches synthetisches Polymer (WP)

WP1: Polvinylalkohol (PVAL) mit einem Molekulargewichtsmittel  $M_w$  von 26.000 und einem Verseifungsgrad von 88% (@Mowiol 26-88 der Clariant Deutschland GmbH)

5 WP2: Polyethylenglykol (PEG) mit einem mittleren Polymerisationsgrad von 300 (@Genapol PEG 300 der Hoechst AG)

## Plastifizierungshilfsmittel (PL)

10 Glycerin 96%ig, Reinheit gemäß DAB (Deutsches Arzneimittelbuch)

## Sonstige Komponenten

Stärke: feinkörnige Maisstärke der Fa. Cerestar

Füllstoff-Batch 1: Masterbatch aus Calciumcarbonat und Polyamid 6, Gewichtsverhältnis 50 : 50 (HT-MAB-PA9098 der Fa. Treffert)

15 Füllstoff-Batch 2: Masterbatch aus Quarzmehl und Polyamid 6, Gewichtsverhältnis 10 : 90 (@Grilon XE 3690 der Ems-Chemie AG)

Bei den Beispielen werden die nachfolgend erläuterten Parameter verwendet.

20 phr = „parts per hundred resin added“ (Gewichtsprozent bezogen auf die vorgelegte Menge an Polymer)

Meßgrößen, über welche die Hüllen charakterisiert wurden:

- 25 a)  $\sigma_R$  = Reißspannung [ $N/mm^2$ ]  
b)  $\epsilon_R$  = Reißdehnung [%]  
c)  $\sigma_5$  = Spannung bei 5% Dehnung [ $N/mm^2$ ]  
d)  $\sigma_{15}$  = Spannung bei 15% Dehnung [ $N/mm^2$ ]

30 Die Parameter (a) bis (d) wurden gemäß DIN 53 455 mit einem Vorschub von 50 mm/min und einer Einspannlänge von 50 mm bestimmt. Vermessen wurden Probeausschnitte mit einer Breite von 15 mm, die zuvor 30 min lang in kaltes Wasser eingelegt worden waren.

- e) WTR = „Water Vapour Transmission Rate" (Wasserdampfdurchlässigkeit), gemessen nach DIN 53122 bei einer einseitigen Beaufschlagung von Proben mit Luft von 85% relativer Feuchte und bei 23°C [g/m<sup>2</sup>. d]
- 5 f) Thermoschrumpf = relative Dimensionsverringierung eines Ausschnitts der der Folie, nachdem dieser 15 min lang in 80°C warmem Wasser gelagert worden war [%]
- g) Extraktionsverlust = Gewichtsabnahme einer Probe, nachdem diese 1h in 80°C warmem Wasser gelagert und anschließend im
- 10 Vakuum getrocknet worden war [Gew.-%]

### Beispiel 1

Herstellung eines Compounds aus wasserlöslichen Polymeren und Plastifizierungsmitteln

- 15 In einem Rührkessel mit Mantel-Flüssigkeitsheizung und wandgängigem Rührer wurden bei Raumtemperatur 100 phr WP1 vorgelegt. Unter Rühren bei ca. 1000/min wurden zunächst 20 phr WP2 und anschl. 10 phr Glycerin sowie 3 phr Wasser zugesetzt. Der Kesselinhalt wurde auf 100 bis 110°C erwärmt, 15min bei
- 20 dieser Temperatur gerührt und unter weiterem Rühren wieder auf 30 bis 40°C abgekühlt. Das resultierende Pulver wurde per Dosiervorrichtung in einen beheizten Zweiwellenknetter (Zylinderdurchmesser 25mm, L/D-Verhältnis 36) mit Einloch-Austrittsdüse dosiert, so daß sich ein Massestrom von 8 kg/h ergab. Die Schneckendrehzahl betrug 250/min, die Heizungen waren auf Temperaturen von
- 25 120°C (Aufgabestelle) stromabwärts bis auf 180°C steigend (Düse) eingestellt. Der austretende wasserklare Strang wurde auf einer Luftkühlstrecke abgekühlt und anschließend mittels Stranghacksler zu Granulatkörnern zerteilt. Das so erhaltene Compound wird im Folgenden mit WP3 abgekürzt.

### 30 Beispiele 2 bis 6 und Vergleichsbeispiele V1 und V2

Herstellung biaxial orientierter Schlauchhüllen

Die in Tabelle 1 für jedes Beispiel genannten Komponenten wurden bei Raum-

- temperatur mechanisch durchmischt. Jedes Gemisch wurde dann in einem Einschneckenextruder bei 220 °C zu einer homogenen Schmelze plastifiziert und bei 190°C durch eine Ringdüse zu einem Primärschlauch extrudiert. Der Schlauch wurde schnell abgekühlt, dann auf die zum Verstrecken erforderliche Mindest-
- 5 temperatur (etwa 70 °C) erwärmt, mit Hilfe von innen wirkender Preßluft biaxial verstreckt und anschließend in einer weiteren Heizzone thermofixiert. Durch die Thermofixierung reduzierte sich die Querverstreckung um etwa 10 %. Die fertigen Hüllen wurden flachgelegt und zu Rollen aufgewickelt.
- 10 Die Streckverhältnisse der fertigen Nahrungsmittelhüllen sowie deren Wandstärken sind ebenfalls aus Tabelle 1 ersichtlich. Die Durchmesser der Hüllen wurden nicht aufgelistet; sie lassen sich gegebenenfalls einfach errechnen, indem man die angegebenen Primärschlauch-Durchmesser mit den Gesamt-Querstreckverhältnissen multipliziert.

Tabelle 1: Herstelldaten für Hüllenbeispiele

Beispiel	aliphatisches Polyamid (PA)	wasserlösliches Polymer (WP)	Plastifizierungsmittel (PL)	weitere Komponente	Primärschlauch-Ø [mm]	Gesamtquereckgrad	Gesamtlängsreckgrad	Wandstärke des Endschlauches [µm]
2	PA1 68 Gew.-%	WP3 30 Gew.-%	---	Füllstoff-Batch 1 2 Gew.-%	14	3,0	2,75	25
3	PA1 81 Gew.-%	WP2 15 Gew.-%	Glycerin 2 Gew.-%	Füllstoff-Batch 1 2 Gew.-%	14	3,1	2,88	25
4	PA2 68 Gew.-%	WP3 30 Gew.-%	---	Füllstoff-Batch 1 2 Gew.-%	16	3,1	2,88	25
5	PA1 69 Gew.-%	WP3 25 Gew.-%	Glycerin 2 Gew.-%	Stärke 4,0 Gew.-%	16	3,2	2,75	35
6	PA1 67,5 Gew.-%	WP3 20 Gew.-%	Glycerin 2,5 Gew.-%	Stärke Füllstoffbatch 2 je 5 Gew.-%	14	3,2	2,75	50
V1	PA1 98 Gew.-%	---	---	Füllstoff-Batch 1 2 Gew.-%	14	3,0	2,75	25
V2	PA1 93,5 Gew.-%	---	Glycerin 2 Gew.-%	Stärke 4,5 Gew.-%	16	3,1	2,75	35

Tabelle 2: Prüfwerte der Hüllenbeispiele

Beispiel	$\sigma_R$ [N/mm <sup>2</sup> ] längs/quer	$\epsilon_R$ [%] längs/quer	$\sigma_5$ [N/mm <sup>2</sup> ] längs/quer	$\sigma_{15}$ [N/mm <sup>2</sup> ] längs/quer	Thermo- schrumpf [%] längs / quer	Extraktions- verlust [Gew.-%]	WTR [g/m <sup>2</sup> · d]
2	45 / 52	95 / 70	4,5 / 4,0	13 / 12,5	18 / 17	2,9	110
3	82 / 75	100 / 80	8,5 / 6,2	17,5 / 16	20 / 18	1,8	72
4	48 / 42	90 / 65	5,2 / 4,8	14,5 / 13	18 / 16	2,8	93
5	71 / 40	130 / 40	5,9 / 5	12 / 15	10 / 8	4,3	86
6	56 / 65	160 / 100	6,3 / 6,1	13 / 16	6 / 5	4,4	81
V1	88 / 81	110 / 85	8,8 / 7,1	18 / 17,5	19 / 18	0,2	26
V2	83 / 54	120 / 45	7,5 / 6,8	14 / 14	9 / 8	1,7	24



Die Werte für den Extraktionsverlust belegen, daß unter Einwirkung von heißem Wasser nur das Plastifizierungshilfsmittel, nicht jedoch das wasserlösliche synthetische Polymere aus der Hülle herausgelöst wurde.

- 5 Die Werte für den Wasserdampfdurchgang (WTR) sind ein Maß für die Rauchdurchlässigkeit der Muster. Bei den Beispielen 2 bis 6 liegen sie um ein Vielfaches höher als bei den Vergleichsbeispielen. Damit zeigt sich deutlich die Überlegenheit der erfindungsgemäßen Hülle gegenüber dem Stand der Technik.
- 10 Hüllenabschnitte wurden bei konstantem Fülldruck mit feinkörnigem Brühwurstbrät gefüllt und an den Enden mit Metallclips verschlossen. Dann wurden die Würste in einem Brühschrank mit Raucherzeuger 30 min lang mit rauchgesättigtem Wasserdampf bei 75 °C behandelt, anschließend 60 min. lang mit Wasserdampf ohne Rauch bei 80 °C gegart. Die Würste wurden an der Luft auf Raumtemperatur
- 15 abgekühlt und dann in einem Kühlraum bei etwa 6 °C gelagert.

Tabelle 3: Ergebnisse des Wurst-Fülltests

Beispiel	Prallheit <sup>1)</sup>	Abringel-verhalten <sup>2)</sup>	Rauchfarbe <sup>3)</sup>	Rauch-geschmack <sup>4)</sup>
2	1	2	7	8
3	2	2	5	6
4	1	2	6	7
5	2	1	8	8
6	2	1	8	9
V1	1	3	0	1
V2	3	1	2	3

Tabelle 3 zeigt, daß das Wurstbrät in den erfindungsgemäßen Hüllen nach dem Räuchern deutlich tiefer gefärbt ist und einen intensiveren Räuchergeschmack aufweist, als bei den Vergleichsbeispielen bzw. dem Stand der Technik.

## Erläuterungen zu den Prüfparametern in Tabelle 3:

- 1) subjektives Urteil über Faltenfreiheit und Konsistenz der Würste  
(1 = einwandfrei, 3 = deutliche Faltenbildung)
- 5 2) beurteilt wurde, inwieweit sich die Hülle nach dem Einschneiden richtungsneutral abringeln ließ (1 = in allen Richtungen gleichförmig abringelbar; 5 = nur Abziehen in Längsrichtung möglich)
- 10 3) Maß für die Braunfärbung der Brätoberfläche nach dem Abschälen der Hülle (10 = sehr dunkle Farbe, wie bei Würsten in Cellulosehülle; 0 = kein Farbunterschied zum Innern des Bräts)
- 15 4) subjektives Urteil aus Verkostungstest durch eine Reihe von 4 Probanden (10 = sehr starker Rauchgeschmack, wie bei Würsten in Cellulosehülle; 0 = kein Rauchgeschmack, wie bei ungeräucherter Brühwurst)

-.-.-

Patentansprüche

1. Rauchdurchlässige, feuchtigkeitsbeständige, schlauchförmige, biaxial orientierte Nahrungsmittelhülle, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein  
5 Gemisch aus mindestens einem aliphatischen (Co-)Polyamid und mindestens einem wasserlöslichen synthetischen Polymer umfaßt und daß die Wasserdampfdurchlässigkeit der Hülle 40 bis 200 g/m<sup>2</sup> d beträgt.
2. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das  
10 aliphatische (Co-)Polyamid Poly( $\epsilon$ -caprolactam), Poly(hexamethylenadipamid), das Copolyamid aus  $\epsilon$ -Caprolactam und  $\omega$ -Laurinlactam (= PA 6/12), Polyamid 6/66, ein Polyetheramid, Polyesteramid, Polyetheresteramid, Polyamidurethan ist.
3. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,  
15 daß der Anteil des aliphatischen (Co-)Polyamids 50 bis 94 Gew.-%, bevorzugt 55 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 85 Gew.-%, beträgt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches.
4. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3,  
20 dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche, synthetische, organische Polymer ein teilweise oder vollständig verseifter Polyvinylalkohol, ein Copolymer mit Vinylalkohol-Einheiten, ein Polyalkylenglykol, ein Copolymer mit Alkylenglykol-Einheiten, ein Polyvinylpyrrolidon, ein Copolymer mit  
25 Vinylpyrrolidon-Einheiten und Einheiten aus mindestens einem  $\alpha,\beta$ -olefinisch ungesättigtem Monomer, ein Homopolymer aus oder ein Copolymer mit Einheiten von N-Vinylalkylamiden und/oder ein (Co-)Polymer aus bzw. mit Einheiten von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren oder  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureamiden ist.
- 30 5. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des mindestens einen synthe-

tischen wasserlöslichen Polymers 3 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 30 Gew.-%, beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht des thermoplastischen Gemisches.

- 5      6.      Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch mindestens ein Additiv enthält, das die Optik, Haptik, das Feuchtespeichervermögen oder das Abschälverhalten beeinflusst.
- 10     7.      Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das mindestens eine Additiv ein Polysaccharid, ein anorganischer Füllstoff oder ein Farbpigment ist.
- 15     8.      Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der anorganische Füllstoff aus Quarzpulver, Titandioxid, Calciumcarbonat, Talkum, Glimmer oder einem anderen Alumosilikat, aus Glasstapelfasern, sonstigen Mineralfasern oder Mikroglaskugeln besteht.
- 20     9.      Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des mindestens einen Additivs 0 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 8 Gew.-%, beträgt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches.
- 25     10.     Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Polysaccharid Stärke, Cellulose, ein exo-Polysaccharid oder ein Polysaccharid-Derivat ist.
- 30     11.     Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch ein Plastifizierungshilfsmittel, bevorzugt Glycerin, Mono- und Diglykol, Trimethylolpropan, einen Mono-, Di- oder Triester von Glycerin mit Carbonsäuren, Formamid, Acetamid, N,N-Dimethyl-formamid oder N,N-Dimethyl-acetamid, enthält.

12. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie schlauchförmig und nahtlos ist.
- 5 13. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie kranzförmig gebogen ist.
- 10 14. Verfahren zur Herstellung einer Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch, das mindestens ein aliphatisches (Co-)Polyamid und mindestens ein wasserlösliches synthetisches Polymer umfaßt, thermoplastifiziert und durch eine Ringdüse zu einem Primärschlauch extrudiert wird und daß der Primärschlauch abgekühlt, anschließend auf eine zum Verstrecken erforderliche Temperatur aufgeheizt und dann biaxial zu der Nahrungsmittelhülle verstreckt wird.
- 15 15. Verfahren gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Hülle nach dem Verstrecken thermofixiert wird.
- 20 16. Verfahren gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die schlauchförmige Hülle anschließend verkrantzt wird, so daß sie eine ring- oder spiralförmige Form annimmt.
- 25 17. Verwendung einer Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 als künstliche Wursthülle, bevorzugt als Hülle für räucherbare Brühwurst.

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

PCT/EP2004/000397

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08J5/18 C08L77/00 A22C13/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08J C08L A22C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 02/094023 A (DELIUS ULRICH ;SCHMIDT MICHAEL (DE); KALLE GMBH & CO KG (DE)) 28. November 2002 (2002-11-28) Seite 1, Zeile 1-4 Seite 3, Zeile 1 -Seite 7, Zeile 30; Ansprüche; Beispiele; Tabellen	1-17
X	WO 02/082913 A (DU PONT) 24. Oktober 2002 (2002-10-24) Seite 1, Zeile 6-9 Seite 2, Zeile 9 -Seite 7, Zeile 17 Seite 10, Zeile 18 -Seite 13, Zeile 22; Ansprüche; Beispiele	1-17

-/--



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

29. April 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

12/05/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Otegui Rebollo, J

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 217 069 A (KUREHA CHEMICAL IND CO LTD) 8. April 1987 (1987-04-08) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Absatz 1 Seite 3, Absatz 2 -Seite 5, Absatz 2; Abbildung 1 Seite 13, Absatz 2 -Seite 14, Absatz 1 Seite 15, Absatz 1 -Seite 16, Absatz 1; Ansprüche ---	1-17
X,P	WO 03/073861 A (STALBERG STEFANIE ;DELIUS ULRICH (DE); FERON BERNHARD (DE); SCHMID) 12. September 2003 (2003-09-12) Seite 1, Zeile 4-9 Seite 3, Zeile 26 -Seite 13, Zeile 9; Ansprüche; Beispiele ---	1-17
X,P	WO 03/073862 A (AUF DER HEIDE CHRISTIAN ;KALLWEIT JUERG-HEINRICH (DE); STALBERG ST) 12. September 2003 (2003-09-12) Seite 1, Zeile 3-6 Seite 4, Zeile 4 -Seite 6, Zeile 6 Seite 7, Zeile 15 -Seite 16, Zeile 14; Ansprüche; Beispiele 3,5,48 -----	1-17

## INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

PCT/EP2004/000397

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 02094023	A	28-11-2002	DE 10125207 A1 WO 02094023 A2	21-11-2002 28-11-2002
WO 02082913	A	24-10-2002	EP 1385384 A1 WO 02082913 A1 US 2003055181 A1	04-02-2004 24-10-2002 20-03-2003
EP 0217069	A	08-04-1987	AT 396320 B AT 212186 A AT 394926 B AT 212286 A AU 567242 B2 AU 6083986 A AU 567243 B2 AU 6084086 A DE 3676402 D1 DE 3679492 D1 DE 217069 T1 DK 371586 A ,B, DK 371686 A ,B, EP 0216094 A1 EP 0217069 A1 FI 863146 A ,B, FI 863147 A ,B, FR 2586026 A1 FR 2586027 A1 JP 2097314 C JP 8013898 B JP 62121745 A NO 863155 A ,B, NO 863156 A ,B, US 4851245 A US 4764406 A	25-08-1993 15-12-1992 27-07-1992 15-01-1992 12-11-1987 12-02-1987 12-11-1987 12-02-1987 07-02-1991 04-07-1991 07-04-1988 07-02-1987 07-02-1987 01-04-1987 08-04-1987 07-02-1987 07-02-1987 13-02-1987 13-02-1987 02-10-1996 14-02-1996 03-06-1987 09-02-1987 09-02-1987 25-07-1989 16-08-1988
WO 03073861	A	12-09-2003	DE 10208858 A1 WO 03073861 A1 WO 03073862 A2	11-09-2003 12-09-2003 12-09-2003
WO 03073862	A	12-09-2003	DE 10208858 A1 WO 03073861 A1 WO 03073862 A2	11-09-2003 12-09-2003 12-09-2003